

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ФОТОНИКИ



# **ВЛИЯНИЕ ОКРУЖЕНИЯ НА СИММЕТРИЮ ИОНА АММОНИЯ В ЦЕОЛИТАХ**

Бакалаврская работа студента

дневного отделения

\_\_\_\_\_ **Новикова Романа Геннадьевича**

Научный руководитель:

\_\_\_\_\_ проф., д. ф. – м. н. **Цыганенко А. А.**

Рецензент:

\_\_\_\_\_ доц., к. ф. – м. н. **Меликова С. М.**

Санкт-Петербург

2017

# Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>Экспериментальные методы .....</b>	<b>8</b>
<b>Результаты.....</b>	<b>11</b>
Силикалит-1 .....	11
Аэросил-300.....	13
Цеолит НУ .....	17
<b>Обсуждение результатов.....</b>	<b>20</b>
Силикалит-1 .....	20
Аэросил-300.....	22
Цеолит НУ .....	24
<b>Выводы.....</b>	<b>27</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>28</b>

## Введение

Исследования процессов, происходящих на поверхности цеолита при взаимодействии с аммиаком и ионом аммония, способны дать информацию полезную как для полноценного понимания природы поверхностных явлений, так и для разработки методов модификации цеолитов, в частности, для очистки воды от аммония [1]. Одним из основных методов исследований в данной области является инфракрасная спектроскопия.

Способы взаимодействия аммиака с поверхностью адсорбента определяются ее свойствами, которые зависят от природы центров адсорбции и геометрии кристаллической решетки. При взаимодействии с бренстедовскими кислотными центрами происходит передача протона молекуле аммиака от поверхностных центров, в результате чего образуется поверхностный ион аммония –  $\text{NH}_4^+$ . В одной из первых работ и по исследованию адсорбции иона аммония на поверхности оксидов по области деформационных колебаний, Давыдовым А.А. и соавторами была показана зависимость спектра адсорбированного иона аммиака от типов связей с поверхностью [2]. Одним из выводов данной работы является следующий факт: аммиак является удобной молекулой – зондом для оценки силы протонных центров поверхности оксидов.

Позже ван Сантенем и коллегами исследована симметрия иона аммония на поверхности цеолитов [3]. На основе экспериментальных данных и результатов квантовохимических расчетов был сделан вывод, что ион аммония вероятнее всего

связется двумя (далее  $2H$ ), либо с тремя (далее  $3H$ ) водородными связями с анионным кластером поверхности. Стоит отметить, что в статье рассматривалась возможность аммония связываться при помощи одной

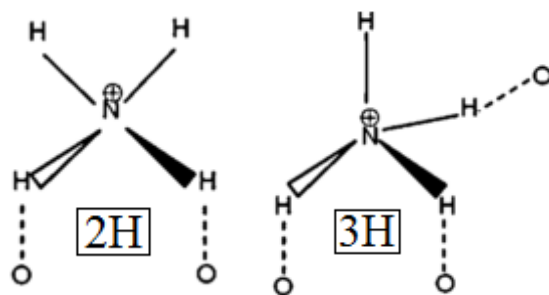


Рисунок 1. Схематическое изображение способов связи  $\text{NH}_4^+$  поверхностными атомами кислорода.

водородной связи, но расчеты показали, что подобный вариант связи с поверхностью не стабилен.

Инфракрасный спектр ионов аммония, адсорбированных на поверхности цеолита, чаще всего представляет собой группу из хорошо различимых 4 полос в области валентных N–H колебаний ( $3600 - 2700 \text{ см}^{-1}$ ) и более сложного для интерпретации набора полос в области ниже  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Авторы [3] сравнили положение полос валентных колебаний из экспериментальных спектров адсорбированного аммония на различных типах цеолитов с результатами квантовохимических расчетов колебательных спектров систем близких к экспериментальным. Совпадение экспериментальных данных с расчетами, основанными на одновременном существовании 2Н и 3Н структур, позволило авторам утверждать, что интерпретировать группу полос в высокочастотной области можно следующим образом:

- наиболее высокочастотная полоса соответствует свободной N–H связи в ионе  $\text{NH}_4^+$ , связанном тремя атомами связями с поверхностью;
- далее расположена группа из двух полос, соответствующая антисимметричному и симметричному колебаниям N–H связей при трех водородных связях иона с поверхностными атомами кислорода (3Н структура);
- ниже по частоте полосы соответствуют 2Н типу связи.

Авторами других работ, основанных на исследовании изменения полос поглощения в спектрах адсорбированного аммония, термодинамических [4] и квантовохимических расчетов [5], было показано, что на поверхности, в свободном состоянии (когда связь осуществляется только с поверхностью), более выгодна структура по типу 3Н. Помимо этого вывода, авторы также исследовали и показали, что адсорбированный аммоний сам способен становиться центром адсорбции и образовывать полимерные структуры следующего типа:  $\text{O} \cdots \text{H} - \text{H}_3\text{N}^+ \cdots (\text{H}_3\text{N})_n$ .

Появление подобных структур, по мнению авторов [4], является причиной усложнения спектров (появление новых полос в высокочастотной области) при увеличении покрытия.

Одним из способов оценки кислотности адсорбированных молекул  $\text{NH}_4^+$  как центров адсорбции является метод молекул – зондов. Авторы статьи [6] исследовали адсорбцию аммония на поверхности ферьерита и использовали СО в качестве молекулы – зонда. В результате адсорбции СО наиболее высокочастотная полоса, соответствующая адсорбированному иону аммония, претерпела красное смещение на  $70 \text{ см}^{-1}$ . Последнее также доказало, что наиболее высокочастотную полосу в спектре поверхностного  $\text{NH}_4^+$  стоит относить к колебанию свободной N–H группы. Наличие полос ниже по частотам ( $3300 - 2800 \text{ см}^{-1}$ ) авторы интерпретировали как расщепленные резонансом Ферми колебания водородных связей между трехкоординированным ионом аммония и поверхностными атомами кислорода.

Как видно, интерпретация полос в высокочастотной области спектров разнится у авторов работ [3], [4], [6]. В настоящей работе одной из основных задач является, предложить иные способы упрощения интерпретации спектра иона аммония, адсорбированного на поверхности цеолита.

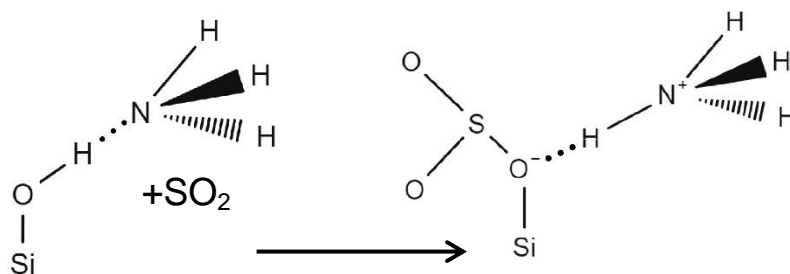
Работы [2]–[5] описывают на спектры образцов при температуре 300 К и выше. Известно, что понижение температуры образца может приводить к заметному сужению полос поглощения, что позволяет различать большее количество полос. В частности, это показано статье [7] в случае адсорбции молекул аммиака на оксид кремния, происходит заметное сужение полос, что позволяет различить больше полос в области валентных колебаний связей N–H. В связи с чем в настоящей работе поставлен вопрос: а может ли низкотемпературная ИК спектроскопия упростить интерпретацию полос поглощения в случае адсорбции на цеолите HУ?

Известно, что на поверхности цеолитов присутствуют центры, обладающие разной природой, на некоторых из которых не происходит

передача протона молекуле аммиака, и происходит молекулярная адсорбция  $\text{NH}_3$ . Автором проведены исследования разных адсорбентов, с целью исследовать адсорбцию аммиака по мере увеличения количества разных типов поверхностных центров:

- 1) силикалит-1 представляет собой структуру, где центрами адсорбции являются исключительно атомы кислорода, находящиеся на силоксановых мостиках ( $\text{Si-O-Si}$ );
- 2) аэросил имеет на поверхности помимо силоксановых мостиков еще и силанольные группы ( $\text{O}_3\text{Si-OH}$ );
- 3) Помимо, центров описанных выше, на поверхности цеолита НУ присутствуют еще и бренстедовских кислотных центры.

На аэросиле, помимо молекулярной адсорбции, исследована адсорбция иона аммония: передача протона от поверхностных  $\text{O-H}$  групп индуцировалась при помощи адсорбции аммиака в смеси с  $\text{SO}_2$  [8] (*рисунок II*).



*Рисунок II. Схема передачи протона от поверхностной  $\text{OH}$ -группы молекуле аммиака, индуцированная молекулой  $\text{SO}_2$ .*

Образование координационной связи между атомами серы молекулы  $\text{SO}_2$  и кислородом гидроксогруппы приводит перераспределению электронной плотности между поверхностной гидроксогруппой и молекулой аммиака, что позволяет сформировать ион аммония, связанный водородной связью с поверхностным атомом кислорода.

Для увеличения возможностей интерпретации спектров, в частности, отнесения конкретных полос адсорбированному аммиаку – в данной работе

параллельно проведены исследования с использованием дейтерированного аммиака. У которого, за счет замещения протия на в два раза более тяжелый дейтерий, колебательные частоты претерпевают красное смещение.

Авторы работ, описанных выше, преимущественно изучают области N–H и O–H валентных колебаний (выше  $2600\text{ см}^{-1}$ ). В настоящей работе, при анализе полученных данных, помимо высокочастотной области, исследована область вблизи собственного поглощения образцов (ниже  $1800\text{ см}^{-1}$ ), что позволяет получить больше информации о том, каким образом аммиак «фиксируется» на поверхности адсорбента.

## Экспериментальные методы

Спектры регистрировались с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  на инфракрасном фурье-спектрометре Nicolet 510 с охлаждаемым приёмником (Nicolet MCT-B). Исключением стал эксперимент по адсорбции аммиака на поверхности цеолита НУ: из-за возникновения интерференции между пластинками кремния, пагубно отразившейся на спектре, разрешение было снижено до  $4\text{ см}^{-1}$ . Спектрометр регистрировал 128 сканов спектра, конечный спектр является усредненным. Для проведения эксперимента использовалась вакуумная кювета, описанная в статье [9]. Конструкция кюветы (рисунок III) позволяет понижать температуру образца до 55 К. Для реализации теплового контакта азота и образца в рабочий объем кюветы подавался промышленный гелий (0,1 – 1,0 Torr). Давление измерялось абсолютными мембранно-ёмкостными датчиками с пределами

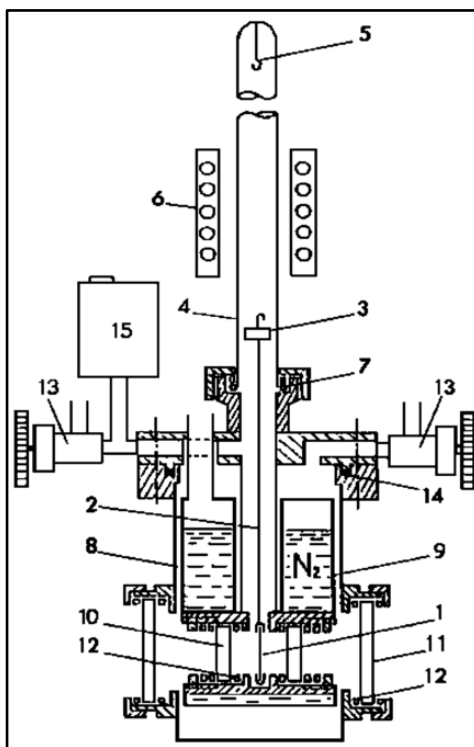


Рисунок III. Схема кюветы адсорбированных молекул при 55-370 К. 1 – образец, 2 – держатель образца, 3 – якорь из нержавеющей стали, 4 – кварцевая трубка, 5 – крючок для подвешивания образца, 6 – Нагреватель, 7 – витонное уплотнительное кольцо, 8 – внешняя стенка, 9 – объем с охлаждающей жидкостью(азотом), 10 – внутренние окна, 11 – наружные окна, 12 – прокладки, 13 – клапан, 14 – прокладка, 15 – датчик давления(вакуумметр).



измерения до 1000 Torr (Baratron компании MKS Instruments) и 10 Torr (Barocel компании Edwards) соответственно. Более точный датчик регистрировал давление (с точностью  $\pm 0,001$  Torr) и в рабочем объеме кюветы, более грубый (с точностью  $\pm 0,1$  Torr) использовался для контроля количества подаваемых газов. В ходе каждого эксперимента регистрировались давление и температура газовой смеси (термопарным датчиком, с точностью  $\pm 5^\circ$ ) в рабочем объеме кюветы, что позволило судить о количестве адсорбируемого газа.

Для нагрева приготовленного образца и откачки десорбирующихся с при этом газов (далее этот процесс называется *тренировкой*) образец в держателе закреплялся в верхней части кварцевой трубки. На трубку, на уровне образца, надевался нагреватель, подсоединённый к программируемому термоконтроллеру EroElectronic МКР. Термоконтроллер позволяет задавать необходимые температуры и время их изменения. Для откачки использовался турбомолекулярный насос Adixen ATP100 позволявший достигнуть вакуума не хуже, чем до  $10^{-4}$  Torr.

Для адсорбции использовались промышленные газы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ND}_3$  (обогащение 96,5 %) и  $\text{SO}_2$ . Для очистки газов, перед подачей в рабочий объем, производилось охлаждение до температуры 77 К, после чего производилась откачка невымораживающихся газов турбомолекулярным насосом. При проведении экспериментов с использованием дейтерированного аммиака все объемы «промывались» большим количеством  $\text{ND}_3$  (30 – 100 Torr), для замещения протонов на всей внутренней поверхности вакуумной установки на дейтерий, чтобы добиться уменьшения количества неполностью дейтерированных молекул аммиака ( $\text{NH}_2\text{D}$  и  $\text{ND}_2\text{H}$ ) в адсорбируемом газе.

Далее описан процесс приготовления образцов и их характеристики.

- Силикалит-1

Силикалит-1 имеет структуру цеолита ZSM-5, в котором отношение  $\text{Si}/\text{Al} \rightarrow \infty$ . Силикалит обладает высокой удельной поверхностью, по этой причине максимумы полос спектра поглощения образца, сделанного методом прессования таблетки, лежат выше зоны чувствительности используемого

спектрометра. Ввиду невозможности изготовления образца методом прессования – 9 мг силикалита\* было зажато между двумя пластинками флюорита толщиной 1 мм и установлен в держатель для образцов. Основным минусом подобного метода является медленная диффузия газа в образец, что мешает равномерному заполнению газом всей поверхности образца. Образец тренировался в течение 20 минут при 450 °С.

- Аэросил-300

Аэросил-300 с удельной поверхностью 280 м<sup>2</sup>/г, произведен Калушским опытно-экспериментальным заводом (Украина). Прессованием изготовлена таблетка плотностью 4,6 мг/см<sup>2</sup>. Тренировка образца проходила при 600 °С в течение 20 минут.

- Цеолит НУ

Цеолит НУ (с отношением Si/Al = 2,9) \*\* имеет структуру фожазита и обладает высокой удельной поверхностью, по этой причине для исследования адсорбции требовалось сделать образец такой толщины, которая не достигается методом прессования, из-за хрупкости получаемого образца. С целью сделать достаточно тонкий образец, 5 мг цеолита было зажато между пластинками кремния толщиной 0,5 мм. Образец из цеолита НУ оттренирован 40 минут при 400 °С.

После тренировки регистрировался спектр каждого образца при температурах жидкого, либо твердого азота (в зависимости от эксперимента) для последующего вычитания из экспериментального спектра. В разделе «Результаты» приведены спектры всех образцов, остальные спектры являются результатами вычитания спектра исходного образца из экспериментального спектра.

---

\* Образец силикалита был любезно предоставлен лабораторией химического факультета МГУ.

\*\* Образец цеолита любезно предоставлен лабораторией катализа и спектроскопии университета города Кана (Франция).

# Результаты

## Силикалит-1

На *рисунке 1* приведены спектры образца до и после тренировки (рисунк 1). Как видно, в области валентных колебаний поверхностных О–Н групп спектра образца (спектр 1) до тренировки присутствует широкая полоса ( $3800\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ ), в отличии от спектра после тренировки (спектр 2), где в данной области отсутствуют какие-либо полосы.

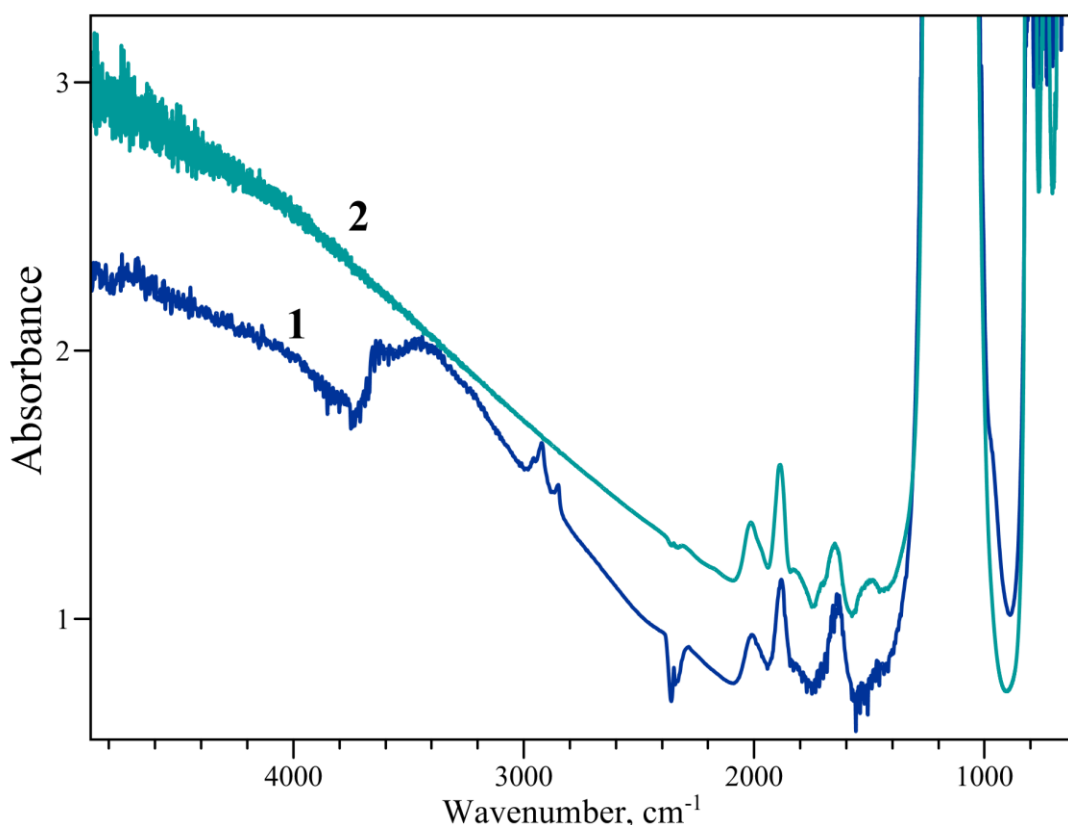


Рисунок 1. Спектры силикалита-1 до (1) и после тренировки (20 минут при  $450\text{ °C}$ ) (2).

Температура образца при записи спектров  $300\text{ K}$  (1) и  $77\text{ K}$  (2).

На *рисунке 2* приведены спектры аммиака и дейтерированного аммиака, адсорбированного на поверхности силикалита-1. В высокочастотной области спектров можно выделить два диапазона, где появляются новые полосы поглощения: от  $3450\text{ см}^{-1}$  до  $2850\text{ см}^{-1}$  и от  $2560\text{ см}^{-1}$  до  $2060\text{ см}^{-1}$ . Наиболее интенсивные полосы в спектре адсорбированного аммиака наблюдаются в более высокочастотной области ( $3450\text{ см}^{-1} - 2850\text{ см}^{-1}$ ), отчетливо различимы 3 полосы:  $3407\text{ см}^{-1}$ ,  $3376\text{ см}^{-1}$  и  $3180\text{ см}^{-1}$ .

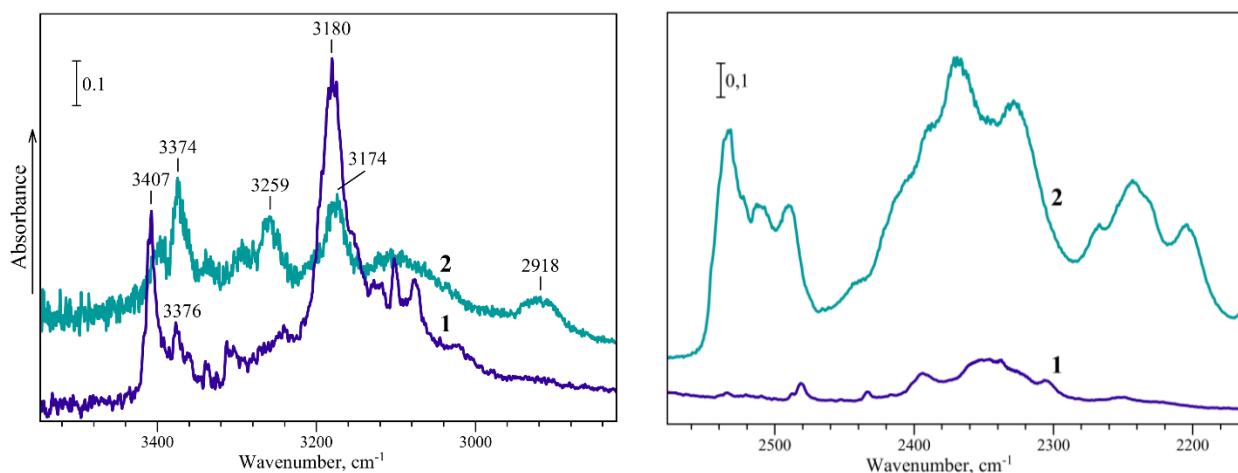


Рисунок 2. Спектры  $\text{NH}_3$  (1) и  $\text{ND}_3$  (2) адсорбированных на поверхности силикалита. 1 – покрытие  $\text{NH}_3$ , 2 – покрытие  $\text{ND}_3$ . Температура образца при записи спектров 77 К.

Частоты валентных О–Н и N–Н колебаний находится в спектральной области, где тепловой источник используемого спектрометра имеет малую интенсивность излучения, что приводит к снижению показателя сигнал/шум в данной области. По этой причине был использован аммиак- $\text{D}_3$ , т.к. его область смещена примерно на  $1000\text{ cm}^{-1}$  в более низкочастотную область. В ходе эксперимента исследована зависимость спектра от величины покрытия дейтерированного аммиака. На полученных спектрах, на рисунке 3, наоборот,

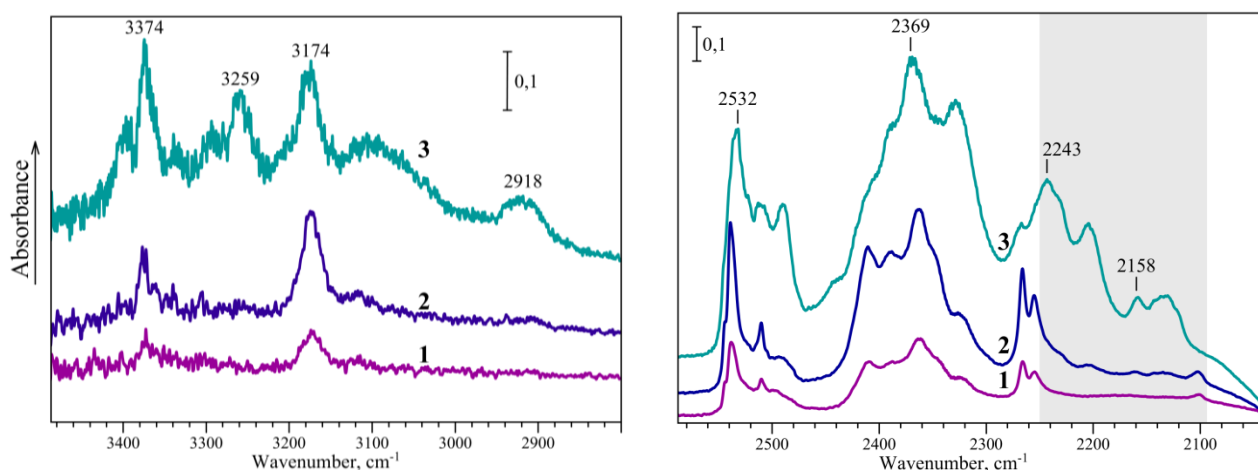


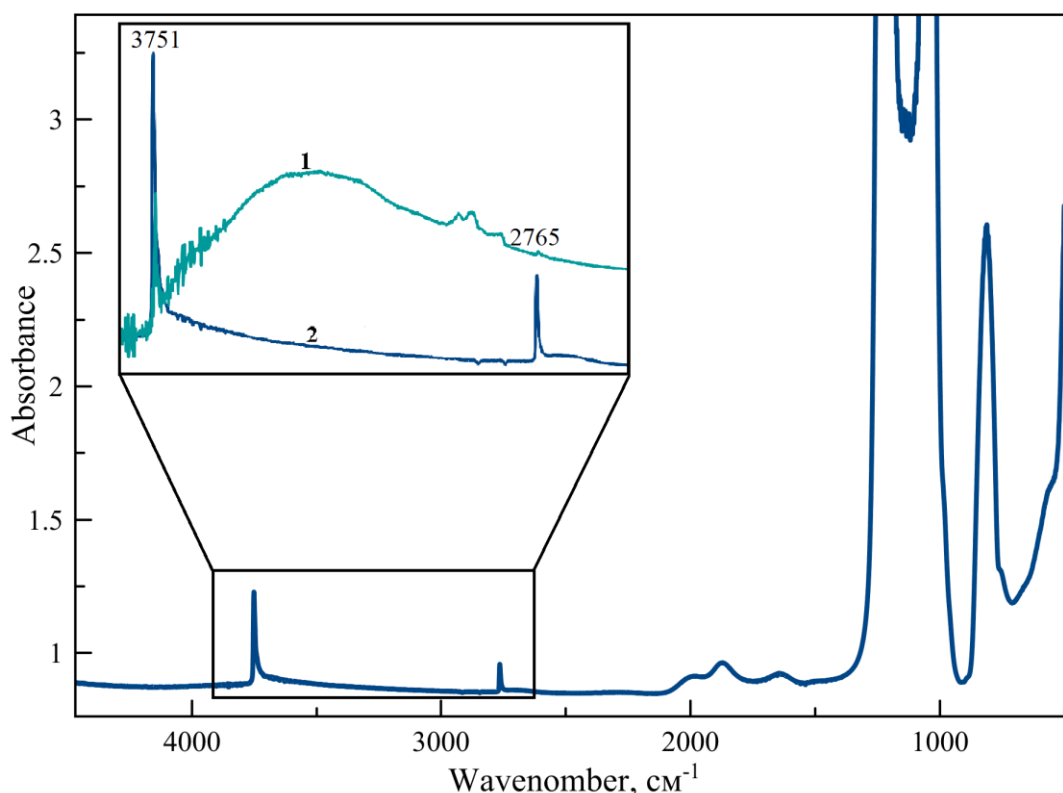
Рисунок 3. Спектры  $\text{ND}_3$  адсорбированного на поверхности силикалита-1. Порядок нумерации соответствует увеличению покрытия. Температура образца при записи спектров 55 К.

наиболее интенсивные полосы наблюдаются в области от  $2560 - 2060\text{ cm}^{-1}$ , причем разделены на группы полос с максимумами при  $2539$ ,  $2369$  и  $2266\text{ cm}^{-1}$ .

При наибольшем покрытии отмечено появление группы полос с четырьмя основными максимумами при 2243, 2204, 2158, 2131  $\text{см}^{-1}$  (серая область на спектре) и двух полос выше по частоте: 3259 и 2918  $\text{см}^{-1}$ .

### Аэросил-300

На *рисунке 4* приведены спектры образца до и после тренировки, в *спектре 2* хорошо распознаваемы две полосы 3751  $\text{см}^{-1}$  и 2765  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие поверхностным О–Н и О–D группам [10]. В спектре до тренировки (*спектр 1*) можно видеть, что помимо полосы О–Н, присутствует широкая полоса от 3800 до 2800  $\text{см}^{-1}$ . Важно отметить наличие полос, относящихся обертонам колебаний решетки аэросила: 1984, 1872 и 1645  $\text{см}^{-1}$ . *Спектр 1* записан в одном из последних экспериментов, когда на нем уже было проведено исследование адсорбции дейтерированного аммиака, по этой причине на спектре присутствует полоса валентных О–D колебаний.



*Рисунок 4. Спектры аэросила-300 до (1) и после тренировки (20 минут при 600 °C) (2). Температура образца при записи спектров 300 K (1) и 77 K (2).*

Записана серия спектров аммиака, адсорбированного на поверхности аэросила (рисунки 5). В ходе эксперимента в рабочий объем кюветы подано 6,5 Torr  $\text{NH}_3$  при температуре 223 K, образец плавно охлажден до температуры 77 K, после чего, путем отогрева и откачки десорбировавшегося газа с поверхности, образец снова охлаждался до температуры жидкого азота, в результате получена серия спектров с разным (уменьшающимся) покрытием  $\text{NH}_3$ .

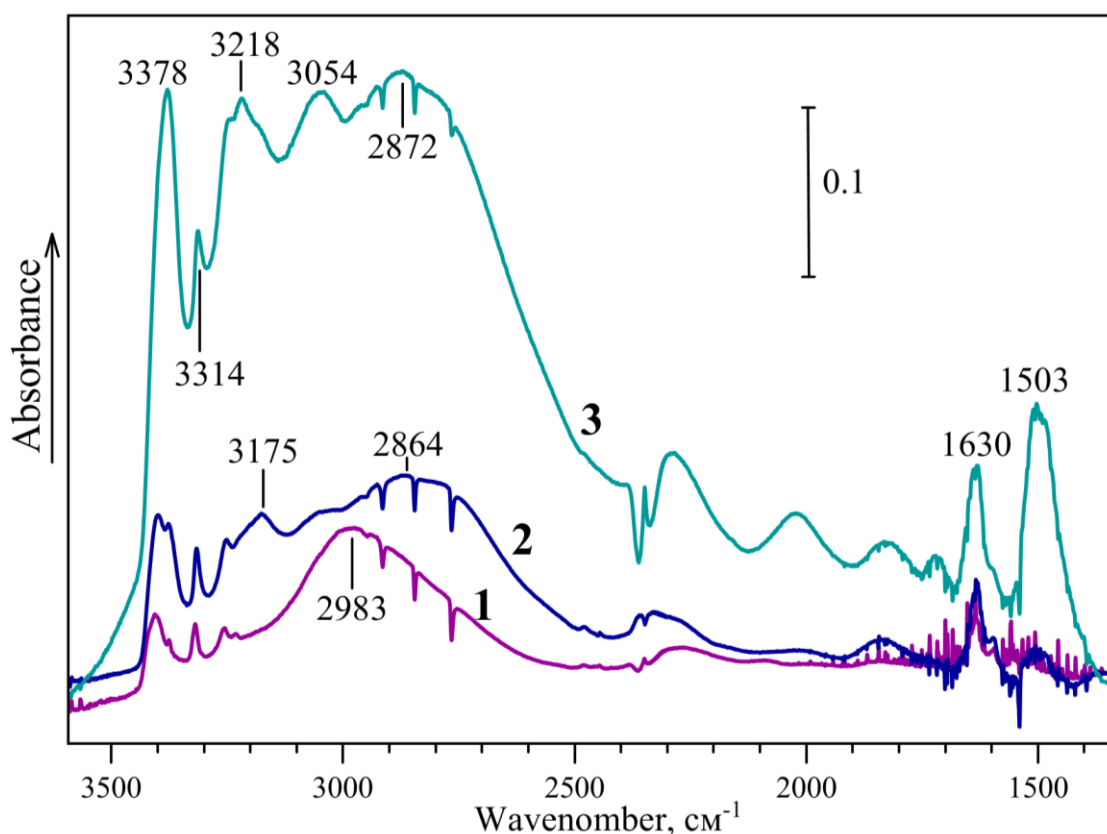
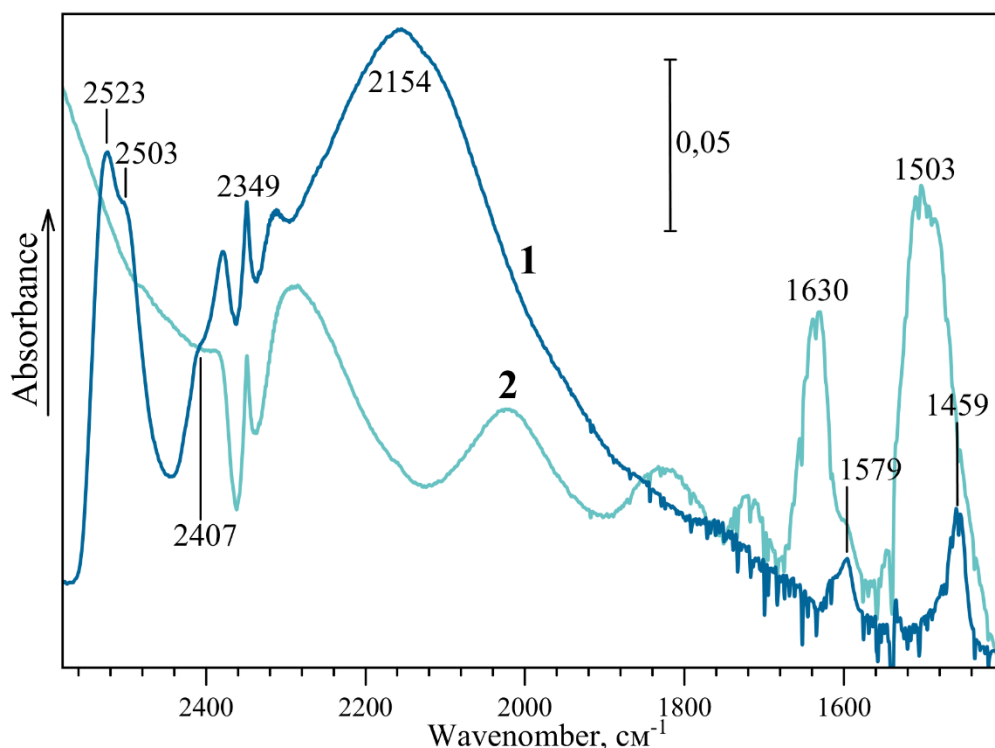


Рисунок 5. Серия спектров  $\text{NH}_3$  адсорбированного на поверхности аэросила. Порядок нумерации соответствует увеличению покрытия. Температура образца при записи спектров 77 K.

На спектрах (рисунки 5) наблюдается исчезновение полосы при  $3751\text{ см}^{-1}$  (была в спектре исходного образца, на рисунке 5 не показана). Ниже по частотам возникла серия перекрывающихся полос  $3378$ ,  $3314$ ,  $3218$ ,  $3054$  и  $2872\text{ см}^{-1}$ . В низкочастотной области спектра возникло две полосы:  $1630$  и  $1503\text{ см}^{-1}$ . Стоит отметить, что с ростом покрытия происходит ряд заметных изменений:

- сдвигается максимум полосы с 2983 до 2872  $\text{см}^{-1}$ ;
- при максимальном покрытии (*спектр 3*) возникает полоса 1503  $\text{см}^{-1}$ ;
- при низких покрытиях видно, что полоса 3378  $\text{см}^{-1}$  (*спектр 3*) состоит из двух полос 3399, 3377  $\text{см}^{-1}$  (*спектр 2*) и 3405, 3376  $\text{см}^{-1}$  (*спектр 1*), видно, что в большей мере изменяется более высокочастотная полоса.
- при минимальном покрытии (*спектр 1*) отсутствуют полосы 3175 и 3032  $\text{см}^{-1}$  (из *спектра 2*), а в *спектре 3* они уже находятся при 3218 и 3054  $\text{см}^{-1}$ .

Исследована адсорбция  $\text{ND}_3$  на поверхности аэросила (*рисунок 6*). Уменьшение поглощения при 2765  $\text{см}^{-1}$  (нет на *рисунке 6*) свидетельствует об исчезновении полосы соответствующей поверхностным O–D, которая была в спектре исходного образца. Видно, что область валентных колебаний O–D и N–D в *спектре 1* внешне схожа с соответствующей областью спектра  $\text{NH}_3$  (*рисунок 5*), с отличием лишь на сдвиг в сторону низких частот.



*Рисунок 6. Спектры  $\text{ND}_3$  (1) и  $\text{NH}_3$  (2) адсорбированные на аэросиле-300. Температура образца при записи спектров 77 К.*

Спектр состоит из пяти хорошо различимых полос в высокочастотной области: 2523, 2503, 2407, 2349 и 2154  $\text{см}^{-1}$ . Значение при 2349  $\text{см}^{-1}$  взято по максимуму соответствующего пика и не является точным, т.к. на спектр в области этой полосы при вычитании фона наложился спектр атмосферного газообразного  $\text{CO}_2$ . В низкочастотной области видны две полосы 1579 и 1459  $\text{см}^{-1}$ , эти полосы совпадают с положением плеч полос 1630 и 1503  $\text{см}^{-1}$  в спектре адсорбированного аммиака на аэросиле-300 (спектр 2 на рисунке 6).

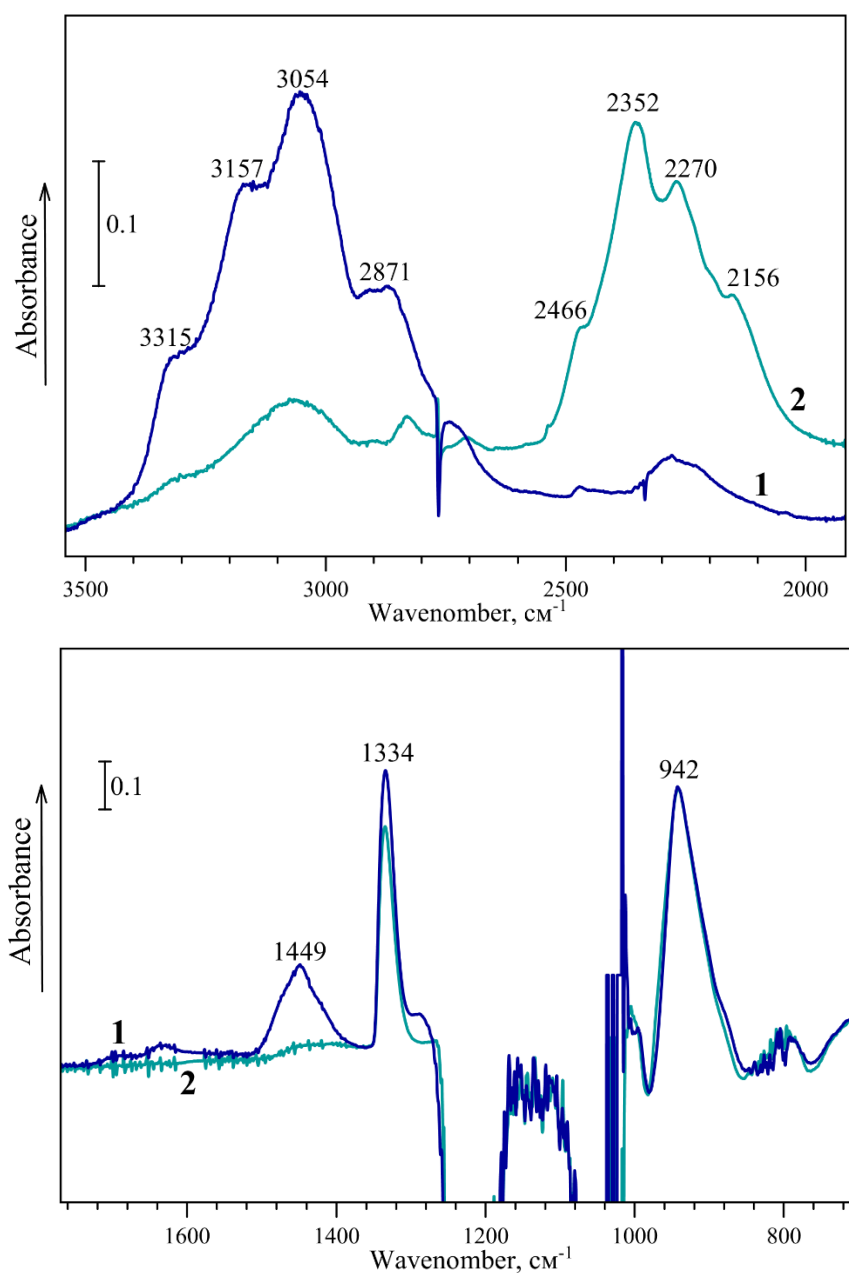
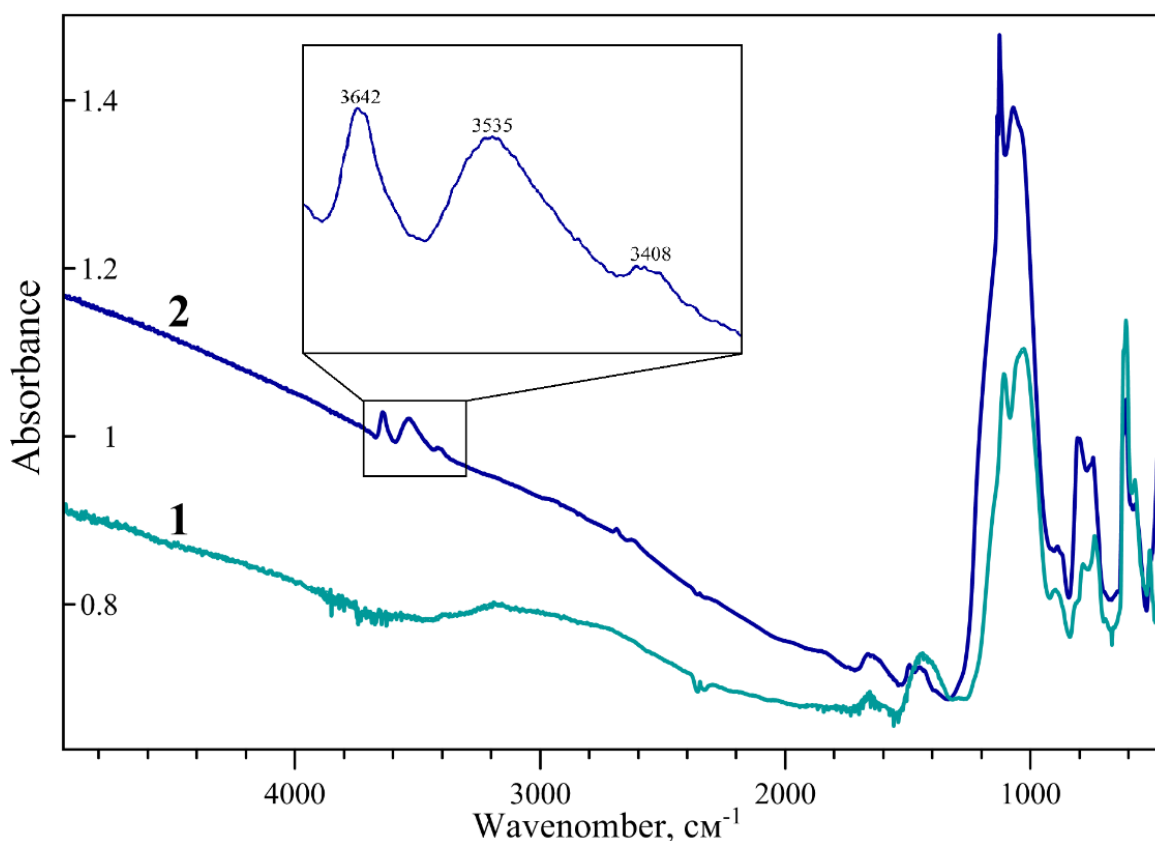


Рисунок 7. **1** - Спектр аэросила-300 после добавления  $\text{NH}_3$  и последующей адсорбции его в смеси с  $\text{SO}_2$ . **2** - Спектр аэросила-300 после добавления  $\text{ND}_3$  и последующей адсорбции его в смеси с  $\text{SO}_2$ . Температура образца при записи спектров 77 К.



Для исследования индуцированного протонирования аммиака, при температуре 223 К к 1 Torr  $\text{NH}_3$  добавлен 1 Torr  $\text{SO}_2$ , после чего температура смеси газов и образца понижается до 77 К, те же действия произведены с аммиаком- $\text{D}_3$ , результаты представлены на *рисунке 7*. Спектры состоят из четырех интенсивных полос: 3315, 3157, 3054, 2871  $\text{cm}^{-1}$  при адсорбции  $\text{NH}_3$  и в области 2466, 2352, 2270, 2156  $\text{cm}^{-1}$  при адсорбции  $\text{ND}_3$ . В спектре аммиака присутствует полоса 1449  $\text{cm}^{-1}$ , которой нет в спектре  $\text{ND}_3$ . Вне зависимости от выбора  $\text{ND}_3$  или  $\text{NH}_3$ , в спектрах присутствуют две полосы на границах собственного поглощения аэросила: 1334 и 932  $\text{cm}^{-1}$ .

### Цеолит НУ



*Рисунок 8. Спектры цеолита НУ 1 – до тренировки, 2 – после тренировки (40 минут при 400 °С). Температура образца при записи спектров 300 К (1) и 77 К (2).*

На *рисунке 8* проведено сравнение спектров цеолита НУ до и после тренировки. Помимо собственного поглощения цеолита в низкочастотной области, в спектре до тренировки хорошо видна широкая полоса от 2400 до

3800  $\text{cm}^{-1}$ , уже после тренировки эта полоса пропадает с появлением полос при частотах 3642, 3535 и 3408  $\text{cm}^{-1}$ .

Два разных покрытия аммиака адсорбированы на поверхности цеолита НУ. Для получения спектров разных покрытий в рабочий объем подавалось контролируемое количество аммиака при температуре ( $T > 200 \text{ K}$ ) необходимой для существования газовой фазы  $\text{NH}_3$  с давлением достаточным для наблюдения адсорбции (0,1 – 1,0 Torr\*), после чего образец постепенно охлаждался до температуры жидкого азота.

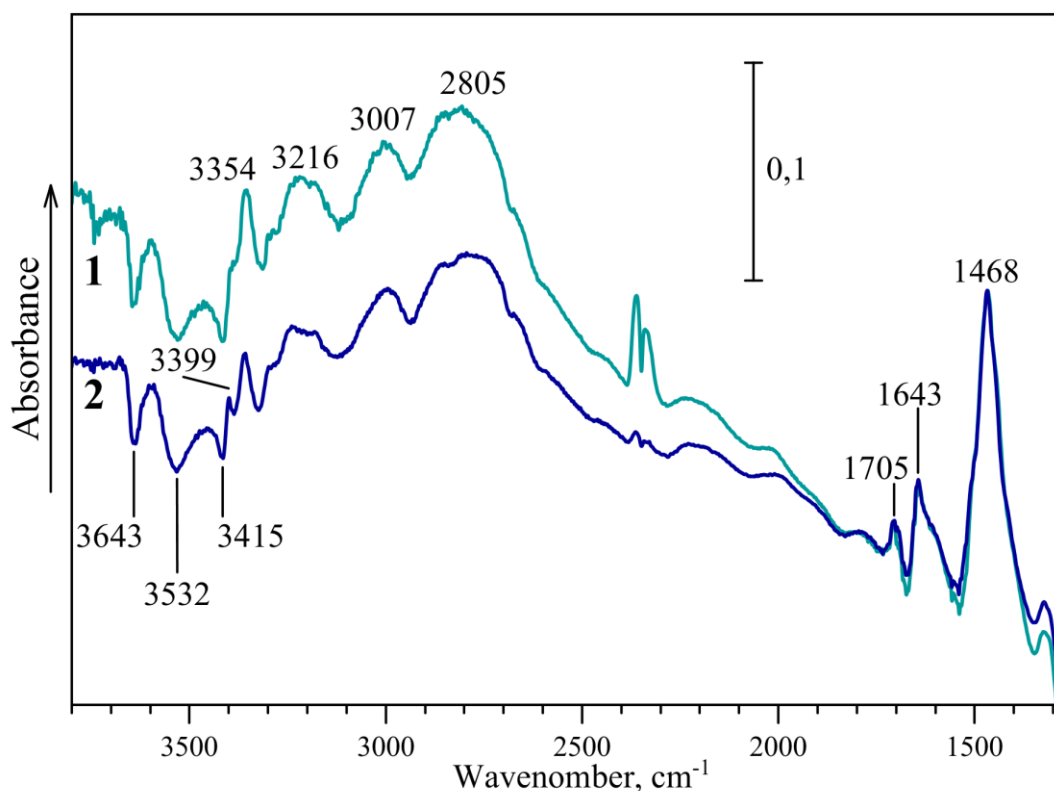


Рисунок 9. Спектры  $\text{NH}_3$ , адсорбированного на цеолите НУ. Нумерация соответствует разным покрытиям: 1 – 2 Torr (при 224 K), 2 – 0,3 Torr (при 214 K) (спектр 2 сдвинут на 0,0558 ниже для удобства сравнения). Температура образца при записи спектров 77 K.

---

\* Значение давления указано со значительным разбросом, так как количество газа, подаваемого в рабочий объем (на образец), контролировалось по датчику внутреннего объема, а адсорбция части подаваемого газа начинается сразу при попадании в рабочий объем.

На спектрах, на *рисунке 9*, хорошо видны три провала (3643, 3535 и 3415  $\text{см}^{-1}$ ), обозначающие отсутствие полос, которые присутствуют в спектре исходного образца (*рисунком 8*). В результате адсорбции аммиака наблюдается группа из пяти полос: 3399, 3354, 3216, 3007, 2805  $\text{см}^{-1}$ , так же отмечено появление полос при 1705, 1643 и 1486  $\text{см}^{-1}$ .

Различия между спектрами разных покрытий выражаются только в наклоне спектров – заметного изменения отношений полос не наблюдается.

## Обсуждение результатов

### Силикалит-1

Из отсутствия полос, соответствующих поверхностным О–Н группам, в спектре исходного образца, можно сделать вывод, что центрами адсорбции действительно являются только атомы кислорода, находящиеся в составе силоксановых мостиков Si – О – Si. Из последнего следует, что наблюдаться будет только спектр молекулярно адсорбированного аммиака. Спектр валентных колебаний адсорбированного аммиака (рисунок 2) должен представлять собой полосы соответствующие следующим колебаниям (по уменьшению частоты): антисимметричным и симметричным колебаниям N–H связей при свободных атомах водорода и колебаниям связи N–H при водороде, связанным с поверхностным силоксановым мостиком.

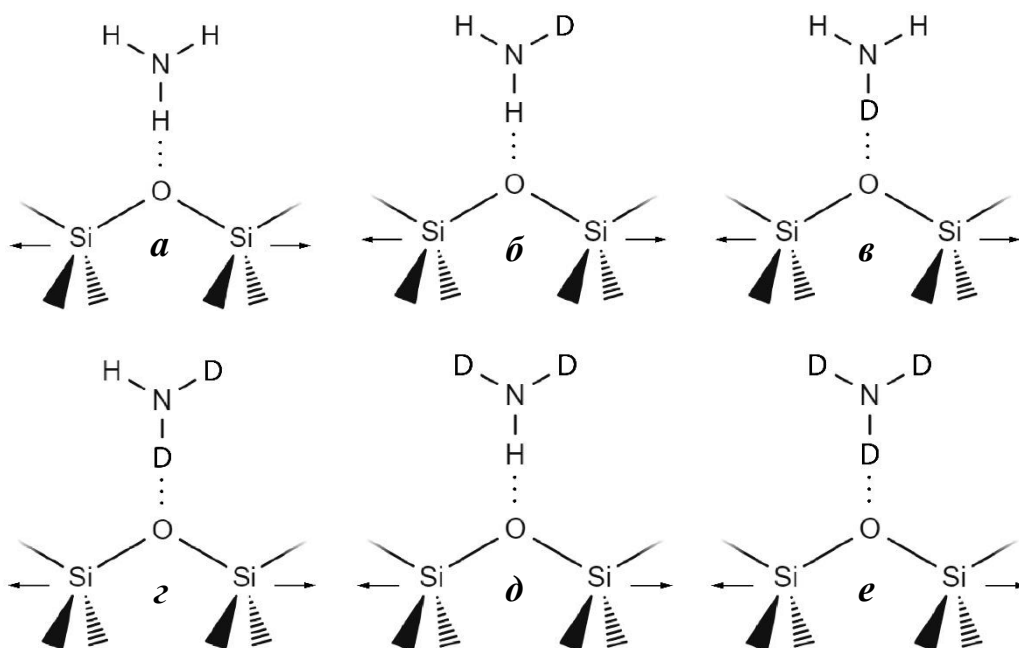


Рисунок 10. Возможные структуры, возникающие при адсорбции смеси газов  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{D}$ ,  $\text{ND}_2\text{H}$  и  $\text{ND}_3$  силоксановых мостиках.

В силу ряда причин, описанных ранее, более подробно исследована адсорбция аммиака на силикалите путем адсорбции  $\text{ND}_3$ . Так как адсорбируемый газ является смесью газов с разным замещением, т.е. включающего в себя молекулы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{D}$ ,  $\text{ND}_2\text{H}$  и  $\text{ND}_3$ : спектр усложняется

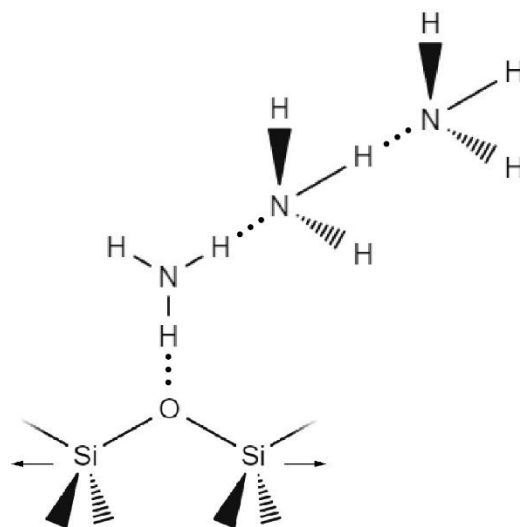
из-за увеличения возможных вариантов адсорбции данной смеси, которые изображены на *рисунке 10*.

Даже после процедуры «промывки» кюветы и образца, в спектрах (*рисунки 3 и 4*) будут наблюдаться все варианты замещения: хорошо видно, что при даже при высоком изотопном замещении (из высокой интенсивности полос в области O–D и N–D колебаний), наблюдаются полосы, ранее наблюдавшиеся в спектре недейтерированного аммиака (3374 и 3174 см<sup>-1</sup>).

Спектр адсорбированного аммиака-D<sub>3</sub> представляет собой три группы полос с максимумами при 2539, 2369 и 2266 см<sup>-1</sup>, большое количество полос внутри групп может быть объяснено возможной близостью частот адсорбированных структур *г*, *д*, *е*, изображенных на *рисунке 10*. Положение групп объяснимо наличием трех возможных валентных колебаний, описанных ранее при интерпретации полос в спектре недейтерированного аммиака.

При увеличении покрытия ND<sub>3</sub> спектр валентных колебаний усложнился, вблизи уже присутствовавших до этого полос возникли новые. Их появление может объясняться полимерными структурами, возникающими, когда большинство поверхностных атомов кислорода уже заняты молекулой NH<sub>3</sub>. Простейший пример

структуры подобного полимера изображен на *рисунке 11*. Стабильность некоторых из этих структур рассчитана в [5]. Множество вариантов изотопного замещения и строения полимеров объясняет большое количество новых полос.



*Рисунок 11. Пример одного из вариантов полимеров аммиака, который может образоваться при адсорбции на силоксановых мостиках.*

### Аэросил-300

Аэросил представляет собой структуру основанную на оксиде кремния, но отличающуюся от силикалита-1. Так как после тренировки остались полосы соответствующие поверхностным гидроксогруппам (*рисунок 4*), можно сделать вывод, что аммиак будет взаимодействовать не только с поверхностным кислородом, но и с группами O–H и O–D.

На серии спектров адсорбированного аммиака на поверхности аэросила (*рисунок 5*) видна двойная полоса при  $3378\text{ см}^{-1}$ , причем состоящая, не сильно меняющаяся от покрытия ( $3376\text{ см}^{-1}$ ), ранее встречалась при описании адсорбции  $\text{NH}_3$  на силоксановых мостиках. Следовательно ее можно отнести к адсорбции аммиака на поверхностных атомах кислорода.

Смещение вниз по частоте полосы  $2983\text{ см}^{-1}$  на  $111\text{ см}^{-1}$  с увеличением покрытия может быть объяснено увеличением количества молекул аммиака, адсорбирующихся одним способом и взаимодействующих между друг-другом.

Появление и смещение положения полос  $3175$  и  $3032\text{ см}^{-1}$  в более высокочастотную область на  $43$  и  $22\text{ см}^{-1}$  соответственно может быть вызвано появлением новых менее интенсивных полос, которые трудно разрешимы из-за наложения друг на друга. Появление новых менее интенсивных полос, при увеличении количества адсорбируемых молекул, говорит о том, что происходит связывание аммиака с уже адсорбированными молекулами  $\text{NH}_3$ , это приводит к образованию большого количества различных полимеров.

Помимо изменений спектра в высокочастотной области, с увеличением покрытия происходит увеличение интенсивности полос при  $1630$  и  $1503\text{ см}^{-1}$ , находящихся вблизи группы полос ( $1984$ ,  $1872$  и  $1645\text{ см}^{-1}$ ) относящихся к собственному поглощению аэросила – деформационным колебаниям решетки. Спектры на *рисунке 5* являются результатом вычитания спектров: образца из и спектра адсорбированных молекул. Видно, что с увеличением покрытия увеличиваются и искажения в спектрах ( $2300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ), вызванные изменениями в области полос обертонов собственного поглощения аэросила,

вместе с этим появляется интенсивная полоса при  $1503\text{ см}^{-1}$ . В связи с чем было предположено две гипотезы причины появления этой полосы: ее появление связано с изменением собственного поглощения (а значит и обертонов) аэросила; т.к. полоса имеет максимум интенсивности при максимальном заполнении, возможно, ее можно отнести к образованию поверхностных ионов аммония: полоса близка по частоте к деформационным колебаниям адсорбированных ионов аммония ( $1470\text{--}1440\text{ см}^{-1}$ ).

Для проверки этих предположений был проведен эксперимент по адсорбции аммиака- $\text{D}_3$  на поверхности аэросила-300. Из сравнения спектров (*рисунок 6*). Видно, что полоса  $1579\text{ см}^{-1}$  присутствует и в спектре адсорбированного аммиака, но находится на  $51\text{ см}^{-1}$  ниже по частоте, чем основная полоса  $1630\text{ см}^{-1}$ . Такой сдвиг говорит о зависимости определенного колебания от дейтерирования аммиака, а значит, является деформационным колебанием адсорбированного аммиака на одном из центров. Полоса при  $1503\text{ см}^{-1}$  также зависит от дейтерирования аммиака: сдвигается на  $44\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область, т.к. зависимость установлена, можно предположить, что данная полоса относится к деформационным колебаниям некой структуры, в состав которой входит аммиак.

Далее ведется исследование адсорбции иона на поверхности аэросила-300 способом, описанным в [8]. В силу изменений, происходящих при адсорбции смеси  $\text{NH}_3$  и  $\text{SO}_2$ , описанных ранее, ион аммония будет адсорбироваться только на поверхностных атомах кислорода. Для интерпретации полос, отслеживалась зависимость положения полос в спектре от дейтерирования аммиака.

В области валентных колебаний N–H и N–D на *рисунке 7* колебаний видно четыре полосы, зависящие от степени замещения протия дейтерием в молекуле аммиака, а значит относящиеся к валентным колебаниям адсорбированного иона  $\text{NH}_4^+$ :  $3315$ ,  $3157$ ,  $3054$  и  $2871\text{ см}^{-1}$ . В области деформационных колебаний спектра адсорбированного иона аммония (*спектр 1 на рисунке 7*) наблюдаются полосы при  $1449\text{ см}^{-1}$ . Так как эта полоса отсутствует в

спектре адсорбированного  $\text{ND}_4^+$  (спектр 2 на рисунке 7), можно предположить, что полоса притерпев красное смещения оказалась в области сильного собственного поглощения образца ( $1210\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ). Зависимость этой полосы от дейтерирования аммиака говорит о том, что ее можно отнести к деформационным колебаниям поверхностного иона

аммония. Рассмотрим подробнее полосу при  $1449\text{ см}^{-1}$ : при помощи программы MigiPlot была произведена аппроксимация этой полосы суммой трех функций распределения Лоренца (рисунк 12). Можно сделать вывод, что существуют как минимум три моды деформационных колебаний иона аммония адсорбированного на атоме кислорода на поверхности аэросила.

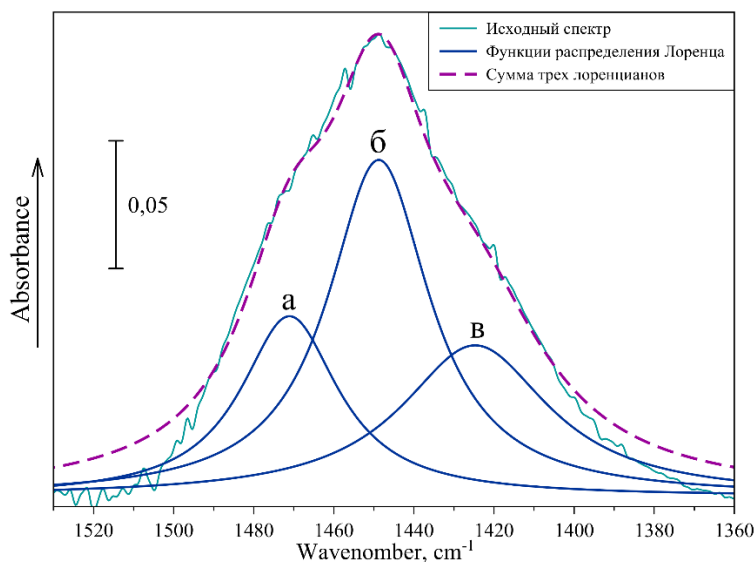


Рисунок 12. Аппроксимация полосы с максимум при  $1449\text{ см}^{-1}$  в спектре адсорбированного иона аммония (рис.7) при помощи суммы трех функций распределения Лоренца. Максимумы полученных полос: а –  $1471\text{ см}^{-1}$ ; б –  $1449\text{ см}^{-1}$ ; в –  $1425\text{ см}^{-1}$ .

В спектре также присутствуют полосы  $1334$  и  $942\text{ см}^{-1}$ , независщие от дейтерирования аммиака и не появлявшиеся до этого в спектрах адсорбированного  $\text{NH}_3$ . Эти полосы соответствуют колебаниям адсорбированной молекулы  $\text{SO}_2$  [11].

### Цеолит НУ

Принципиальным отличием цеолита НУ от предыдущих образцов является наличие в структуре большего количества атомов алюминия, что приводит к увеличению положительного заряда на связи  $\text{O--H}$ , где кислород находится на мостике  $\text{Al--O--Si}$ . Из соотношения  $\text{Si/Al} = 2,9$  ясно, что



бренстедовских кислотных центров будет достаточно много, но присутствуют центры, которые были и ранее: ОН-группы в составе силанольных центров и атомы кислорода на силоксановых мотиках ( $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ). Наличие новых центров адсорбции подтверждается наличием трех полос в области валентных О–Н колебаний в спектре исходного оттренированного образца: 3642, 3535, 3408  $\text{см}^{-1}$ .

Определением кислотных центров бренстеда является способность быть донорами протона, а значит, при взаимодействии аммиака с таким центром, произойдет передача протона, и возникнет ион аммония. Как уже было показано ранее в [3]–[5], ион аммония будет стабилен, только при наличии дополнительных связей с атомами кислорода, находящимися на силоксановых мостиках.

В спектре аммиака адсорбированного на поверхности цеолита НУ (рисунки 9) присутствуют группы полос с максимумами при 1643 и 1468  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы описывались ранее, при исследовании адсорбции  $\text{NH}_3$  на аэросиле-300, и соответствовали деформационным колебаниям адсорбированных молекул аммиака (1630  $\text{см}^{-1}$ ) и ионов аммония (1449  $\text{см}^{-1}$ ). Из выше сказанного можно сделать вывод, что структура спектра в области валентных N–H колебаний будет представлять собой комбинацию спектров молекулярно адсорбированного аммиака и иона аммония. Как указывалось ранее, в этой области спектра различимы 5 полос поглощения при 3399, 3354, 3216, 3007 и 2805  $\text{см}^{-1}$ . Из спектров аэросила-300 так же видно, что самые высокочастотные полосы в спектрах иона аммония ( $\text{NH}_4^+$ : 3315  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{ND}_4^+$ : 2466  $\text{см}^{-1}$ ) всегда ниже, чем таковые в спектрах молекул аммиака ( $\text{NH}_3$ : 3399  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{ND}_3$ : 2523  $\text{см}^{-1}$ ), и в случае использования  $\text{NH}_3$ , и в случае  $\text{ND}_3$ . Из выше сказанного можно предположить, что полоса 3399  $\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям свободных N–H связей аммиака, адсорбированного на атомах кислорода силоксановых мостиков. Валентные колебания аммиака, адсорбированного на

ОН-группах, лежат ниже по частоте, а потому было исключена возможность интерпретировать полосу при  $3399\text{ см}^{-1}$  адсорбцией на подобных центрах.

Группу из четырех полос ниже по частоте относить конкретным структурам уже труднее, т.к. нижний край групп полос адсорбированных молекул аммиака и иона аммония совпадают. Группа полос представляет суперпозицию спектров молекулярной адсорбции аммиака и адсорбции иона аммония.

## Выводы

1. Оработана экспериментальная методика исследования поверхностных центров и адсорбции аммиака, основанная на использовании изотопозамещенного газа ( $\text{ND}_3$ ) вместе с  $\text{NH}_3$ . Методика позволила разделять полосы, относящиеся к колебаниям аммиака и иона аммония от колебаний других компонентов.
2. Для исследования образцов силикалита-1 и цеолита НУ использована техника помещения порошкового образца между двух, прозрачных в широкой области ИК области пластин (кремний и флюорит). Метод позволил получить спектры адсорбированного аммиака и аммония на тонких образцах с высокой удельной поверхностью. Основным минус метода, установленный экспериментально, заключается в медленной диффузии газа в образец, по сравнению с методом прессования таблетки.
3. Техники низкотемпературной ИК спектроскопии увеличила количество различных полос в спектрах аммиака и иона аммония, что согласуется с результатами предыдущих работ по низкотемпературной ИК спектроскопии. Исследование области деформационных колебаний и последовательное исследование центров адсорбции, возможных на поверхности цеолита, позволило получить больше информации о том, на каких центрах адсорбируется аммиак. Что, впоследствии, упростило интерпретацию спектра иона аммония на поверхности цеолита.
4. Техника низкотемпературной спектроскопии позволила выделить полосу при  $3399\text{ см}^{-1}$ , относящуюся валентному колебанию свободной N–H связи молекулы аммиака, адсорбированной на силоксановом мостике.
5. Обнаружена не описанная ранее полоса при  $1503\text{ см}^{-1}$  в спектре высокого покрытия аммиака, адсорбированного на поверхности аэросила. Высказано предположение, что эта полоса соответствует деформационным колебаниям аммония, образовавшегося на атоме кислорода поверхностной ОН группы, в результате насыщения поверхности аммиаком.

## Список литературы

- [1] Shaobin Wang and Yuelian Peng, “Natural Zeolites as effective adsorbants in water and wastewater treatment,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 11–24, 2010.
- [2] A. A. Davydov, T. A. Gordymova, and S. Branch, “Analysis of spectral indications of ammonium ions and their connection with the proton-donor ability of oxide systems,” *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 56, no. 4, pp. 587–590, 1992.
- [3] E. H. Teunissen, R. A. Van Santen, A. P. J. Jansen, and F. B. Van Duijneveldt, “Ammonium in zeolites: coordination and solvation effects,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 1, pp. 203–210, 1993.
- [4] B. Bonelli, M. Armandi, C. O. Areán, and E. Garrone, “Ammonia-Solvated Ammonium Species in the NH<sub>4</sub>-ZSM-5 Zeolite,” *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 15, pp. 3255–3261, 2010.
- [5] Y. V. Tikhii, A. . Kubasov, and N. F. Stepanov, “Ammonia in the zeolite structure as a site of adsorption of molecules,” *Russ. J. Phys. Chem. a*, vol. 79, no. 9, pp. 1494–1501, 2005.
- [6] D. Perra, N. Drenchev, K. Chakarova, M. G. Cutrufello, and K. Hadjiivanov, “Remarkable acid strength of ammonium ions in zeolites: FTIR study of low-temperature CO adsorption on NH<sub>4</sub> FER,” *RSC Adv*, vol. 4, no. 4, pp. 56183–56183, 2014.
- [7] A. A. Tsyganenko and M. A. Babaeva, “Infrared spectrum of ammonia adsorbed by Si-OH groups on a silica surface,” *Opt. Spectrosc.*, vol. 54, pp. 1117–1120, 1983.
- [8] A. A. Tsyganenko, E. N. Storozheva, O. V Manoilova, T. Lesage, M. Daturi, and J.-C. Lavalley, “Brønsted acidity of silica silanol groups induced by adsorption of acids,” *Catal. Letters*, vol. 70, pp. 159–163, 2000.
- [9] A. A. Tsyganenko, “Variable temperature IR spectroscopy in the studies of oxide catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 56, no. 11, pp. 905–913, 2013.
- [10] Л. Литтл, “Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул,” *Издательство «Мир»*, 1969.

- [11] M. A. Babaeva, A. A. Tsyganenko, and V. N. Filimonov, "IR spectra of adsorbed SO<sub>2</sub>," 1983.